

COM. EP 0 629 632

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

Full
Text

AN 1995-024193 [04] WPIDS
 CR 1995-283481 [37]; 1996-241427 [25]; 1998-034927 [04]; 2001-228059 [24]
 DNC C1995-011157
 TI Novel transition metal cpd. - useful as an olefin polymerisation catalyst component with high activity yielding high molecular wt. polymer with high stereoregularity.
 DC A17 E11 E12
 IN FUJITA, T; FUKUOKA, D; HASHIMOTO, M; IMUTA, J; ITOH, M; KAWAAI, K; KAWASAKI, M; KISO, Y; MIZUNO, A; NITABARU, M; SAITO, J; TASHIRO, T; UEDA, T; YOSHIDA, M; SIATO, J; DAISUKE, F; KOJI, K; KOSHI, T
 PA (MITC) MITSUI PETROCHEMICAL IND LTD; (MITA) MITSUI CHEM INC; (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD
 CYC 10
 PI EP----629632 A2 19941221 (199504)* EN 56p C07F-017-00
 R: DE FR GB IT NL
 CA---2125247 A 19941208 (199510) C07F-007-00
 → JP--07149833 A 19950613 (199532) 11p C08F-210-06
 JP--07196734 A 19950801 (199539) 21p C08F-010-06
 EP----629632 A3 19950308 (199542)
 JP--07286005 A 19951031 (199601) 35p C08F-004-642
 JP--06525845 X 19960123 (199642) C08F-004-642
 US---5629254 A 19970513 (199725) 37p C08F-004-64
 CN---1103405 A 19950607 (199727) C08F-004-64
 US---5658997 A 19970819 (199739) 36p C08F-004-64
 CN---1116852 A 19960214 (199742) C08F-210-08
 US---5705584 A 19980106 (199808) 70p C08F-010-06
 US---5710223 A 19980120 (199810) 70p C08F-004-64
 US---5723640 A 19980303 (199816) 34p C07F-007-08
 US---5936053 A 19990810 (199938) 39p C08F-110-06
 CN---1249312 A 20000405 (200034) C08F-010-06
 EP----629632 B1 20001004 (200050) EN C07F-017-00
 R: DE FR GB IT NL
 DE--69426043 E 20001109 (200064) C07F-017-00
 CA---2125247 C 20010220 (200113) EN C07F-007-00
 KR----293970 B 20010917 (200231) C07F-007-00
 KR----327172 B 20020313 (200263) C08F-010-00
 KR----332503 B 20020413 (200268) C08F-010-00
 KR----349730 B 20020824 (200313) C08F-010-00
 ADT EP----629632 A2 1994EP-0304054 19940606; CA---2125247 A 1994CA-2125247 19940606; JP--07149833 A 1994JP-0146415 19940628; JP--07196734 A 1994JP-0294785 19941129; JP--07286005 A 1994JP-0121348 19940602; JP--06525845 X 1994JP-0525845 19941129, 1994WO-JP01997 19941129; US---5629254 A Div ex 1994US-0255706 19940607, 1995US-0486642 19950607; CN---1103405 A 1994CN-0105683 19940607; US---5658997 A Div ex 1994US-0255706 19940607, 1995US-0474658 19950607; CN---1116852 A 1994CN-0191013 19941129; US---5705584 A Div ex 1994US-0255706 19940607, 1995US-0477647 19950607; US---5710223 A Div ex 1994US-0255706 19940607, Div ex 1995US-0474658 19950607, 1996US-0719540 19960925; US---5723640 A Cont of 1994US-0255706 19940607, 1996US-0622592 19960326; US---5936053 A Div ex 1994US-0255706 19940607, Div ex 1995US-0477647 19950607, 1997US-0870395 19970606; CN---1249312 A Div ex 1994CN-0105683 19940607, 1999CN-0106364 19940607; EP----629632 B1 1994EP-0304054 19940606, Related to 1997EP-0116897 19940606; DE--69426043 E 1994DE-0626043 19940606, 1994EP-0304054 19940606; CA---2125247 C 1994CA-2125247 19940606; KR----293970 B 1994KR-0012755 19940607; KR----327172 B Div ex 1994KR-0012755 19940607, 2000KR-0074564 20001208; KR----332503 B Div ex 1994KR-0012755 19940607, 2000KR-0074566 20001208; KR----349730 B Div ex 1994KR-0012755 19940607, 2000KR-0074565 20001208
 FDT JP--06525845 X Based on WO---9514717; US---5710223 A Div ex US---5658997; US---5936053 A Div ex US---5705584; EP----629632 B1 Related to EP----812854; DE--69426043 E Based on EP----629632; KR----293970 B

Previous Publ. KR--95000713

PRAI 1994JP-0025548 19940223; 1993JP-0136253 19930607; 1993JP-0238561
19930924; 1993JP-0250742 19931006; 1993JP-0298744 19931129;
1993JP-0298745 19931129

REP No-SR.Pub; 4.Jnl.Ref; EP----115940; EP----472946; EP----530647;
EP----546191; EP----576970; JP--57033049; JP--58196801; JP--62202317

IC ICM C07F-007-00; C07F-007-08; C07F-017-00; C08F-004-64; C08F-004-642;
C08F-010-00; C08F-010-06; C08F-110-06; C08F-210-06; C08F-210-08

ICS C07F-009-00; C07F-011-00; C08F-004-42; C08F-004-602; C08J-005-00

AB EP 629632 A UPAB: 20030224

A transition metal cpd. of formula (I) is new.

M = transition metal cpd. of Gp. IVa, Va or VIa; R1 = 2-6C hydrocarbyl; R2 = 6-16C aryl opt. subst'd. with halogen, 1-20C hydrocarbyl, O-contg. gp., S-contg. gp.; Y = divalent opt. halogenated 1-20C hydrocarbyl, divalent Si-contg. gp., divalent Ge-contg. gp., -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO2-, -NR3-, -P(R3)-, -P(O)(R3)-, -BR3- or -AlR3-; R3 = H, halogen, opt. halogenated 1-20C hydrocarbyl.

Also claimed are (1) an olefin polymerisation catalyst comprising: (A) transition metal cpd. (I); and (B-1) an organoaluminium oxy-cpd., and/or (B-2) a cpd. which reacts with (I) to form an ion pair; (2) an olefin polymerisation process comprising: (co)polymerising an olefin in the presence of (1); (3) a propylene homopolymer obtainable by polymerising propylene in the presence of (1); (4) a propylene copolymer contg. at least 50 mol.% propylene units, obtainable by copolymerising propylene and ethylene or a 4-20C alpha-olefin in the presence of (1); (5) a propylene polymer having (i) triad tacticity of propylene units chain, measured by 13C-NMR, at least 99.0%; (ii) proportion of inversely inserted propylene units, based on 2,1-insertion of a propylene monomer, measured by 13C-NMR, less than 0.20%; and (iii) intrinsic viscosity (in decahydronaphthalene, 135 deg. C) 0.1-20 dl/g; (6) a propylene copolymer having (i) ethylene content less than 50 mol.%; (ii) triad tacticity of propylene units chain consisting of head-to-tail bonds, measured by 13C-NMR, at least 98.0%; (iii) as (5)(ii); and (iv) as (5)(iii); (7) a propylene copolymer having (i) propylene content 95-99.5 mol.% and ethylene content 0.5-5 mol.%; (ii) triad tacticity of propylene units at least 95.0%; (iii) proportion of inversely inserted propylene units 0.05-0.5%; and (iv) intrinsic viscosity 0.1-12 dl/g. (8) A propylene elastomer having (i) propylene content 50-95 mol.% and ethylene content 5-50 mol.%; (ii) triad tacticity of propylene units at least 90.0%; (iii) as (7)(iii); and (iv) as (7)(iv).

USE - (I) is useful as an olefin polymerisation catalyst component (claimed).

ADVANTAGE - The olefin polymerisation catalyst has high polymerisation activity, yielding polyolefins with narrow molecular wt. distribution, narrow compsn. distribution and high molecular wt.. When polymerising an alpha-olefin of 3 or more C, the resulting polymer has high stereoregularity, contg. a small proportion of inversely inserted units, and has excellent heat resistance and rigidity. The claimed propylene polymers have excellent rigidity, heat resistance, surface hardness, glossiness, transparency and impact strength. The copolymers also have excellent heat-sealing, anti-blocking and anti-bleedout properties.

Dwg. 0/1

FS CPI

FA AB; GI; DCN

MC CPI: A02-A06E1; A02-A06E2; A02-A07A; A04-G01A; A04-G03A; A06-D01;
A12-W11K; E05-B02; E05-C02; E05-E01; E05-E02; E05-G02; E05-L; E05-M;
E05-N

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149833

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/06	M J H			
4/642	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-146415

(22) 出願日 平成6年(1994)6月28日

(31) 優先権主張番号 特願平5-250742

(32) 優先日 平5(1993)10月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 川 崎 雅 昭

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 伊 藤 雅 章

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 上 田 孝

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系エラストマー

(57) 【要約】

【構成】 (a) プロピレン単位を50～95モル%、エチレン単位を5～50モル%含んでなり、(b) ¹³C-NMRにより求められる、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアドタクティシティが90.0%以上であり、(c) ¹³C-NMRにより求められる、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05～0.5%であり、(d) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.1～1.2 dl/gの範囲にあるプロピレン系エラストマー。

【効果】 耐熱性、衝撃吸収性、透明性、ヒートシール性、耐ブロッキング性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) プロピレン単位を50～95モル%、エチレン単位を5～50モル%含んでなり、(b) ^{13}C -NMRにより求められる、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアドタクティシティーが90.0%以上であり、(c) ^{13}C -NMRにより求められる、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05～0.5%であり、(d) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～1.2 dl/gの範囲にあることを特徴とするプロピレン系エラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、トリアドタクティシティーが高く、位置不規則単位の割合が少ない新規なプロピレン系エラストマーに関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】プロピレン系エラストマーは、衝撃吸収性、耐熱性、ヒートシール性に優れているため、フィルムなどの単味使用のほか、熱可塑性樹脂の改質剤として用いられている。

【0003】しかしながら従来のプロピレン系エラストマーは、単味使用の場合、ヒートシール性、耐ブロッキング性、耐熱性が必ずしも充分ではなく、改質材として使用した場合、耐衝撃性の改良効果が必ずしも充分ではなかった。このため、耐衝撃性などに優れると共に、耐熱性、透明性、ヒートシール性、耐ブロッキング性、耐衝撃性の改良効果にも優れたプロピレン系エラストマーの出現が望まれている。

【0004】本発明者らはこのような状況に鑑みて検討した結果、特定量のエチレン単位を含んでなり、頭-尾結合からなるプロピレン連鎖部のトリアドタクティシティーが高く、かつ位置不規則単位が少なく、特定の極限粘度を有するプロピレン系エラストマーは、上記特性に優れることを見出して本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の目的】本発明は、トリアドタクティシティーが

高く、位置不規則単位が少ない新規なプロピレン系エラストマーを提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るプロピレン系エラストマーは、(a) プロピレン単位を50～95モル%、エチレン単位を5～50モル%含んでなり、(b) ^{13}C -NMRにより求められる、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアドタクティシティーが90.0%以上であり、(c) ^{13}C -NMRにより求められる、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05～0.5%であり、

(d) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.1～1.2 dl/gの範囲にあることを特徴としている。

【0007】

【発明の具体的説明】以下、本発明のプロピレン系エラストマーについて具体的に説明する。本発明のプロピレン系エラストマーは、プロピレン単位を50～95モル%、好ましくは60～93モル%、より好ましくは70～90モル%の割合で含み、エチレン単位を5～50モル%、好ましくは7～40モル%、より好ましくは10～30モル%の割合で含んでなるプロピレン-エチレンランダム共重合体である。

【0008】このようなプロピレン系エラストマーは、プロピレンおよびエチレン以外のオレフィンから導かれる構成単位をたとえば10モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0009】本発明のプロピレン系エラストマーは、 ^{13}C -NMRにより求められる頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアドタクティシティーが90.0%以上、好ましくは93.0%以上、より好ましくは96.0%以上であることが望ましい。

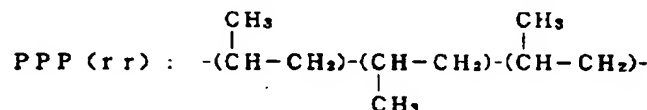
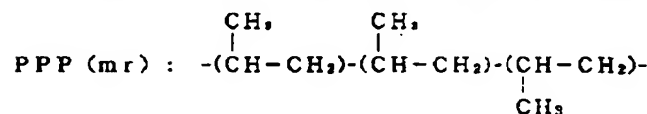
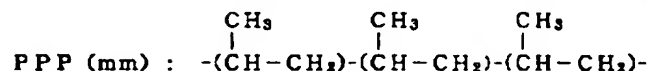
【0010】トリアドタクティシティーは、プロピレン系エラストマーの ^{13}C -NMRスペクトルから下記式により求められる。

【0011】

【数1】

$$\text{PPPP (mm)} (\%) = \frac{\text{PPP (mm)}}{\text{PPP (mm)} + \text{PPP (mr)} + \text{PPP (rr)}} \times 100$$

式中、PPP (mm)、PPP (mr)、PPP (rr) は、それぞれ



で表される頭-尾で結合しているプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基に由来するピーク強度を示す。

【0012】 ^{13}C -NMRスペクトルは、試料50~70mgをNMRサンプル管(5mm ϕ)中でヘキサクロロブタジエン、*o*-ジクロロベンゼンまたは1,2,4-トリクロロベンゼン約0.5mlに約0.05mlのロック溶媒である重水素化ベンゼンを加えた溶媒中で完全に溶解させた後、120℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。測定条件は、フリップアングル45°、パルス間隔3.4 T_1 以上(T_1 は、メチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値)を選択する。メチレン基およびメチン基の T_1 は、メチル基より短いので、この条件では磁化の回復は99%以上である。ケミカルシフトは、頭-尾結合しメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位5連鎖の第3単位目のメチル基を21.59ppmとして設定した。

【0013】メチル炭素領域(19~23ppm)に係るスペクトルは、ピーク領域を第1領域(21.1~21.9ppm)、第2領域(20.3~21.0ppm)および第3領域(19.5~20.3ppm)に分類できる。なお、スペクトル中の各ピークは、文献(Po*

*lymer, 30(1989)1350)を参考にして帰属した。

【0014】第1領域では、PPP (mm)で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基が共鳴する。第2領域では、PPP (mr)で示されるプロピレン単位3連鎖の第2単位目のメチル基および、隣接する単位がプロピレン単位およびエチレン単位であるプロピレン単位のメチル基(PPE-メチル基)が共鳴(20.7ppm付近)する。

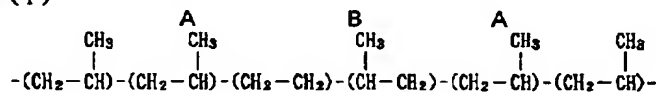
【0015】第3領域では、PPP (rr)で示されるプロピレン単位3連鎖の第2単位目のメチル基および、隣接する単位がいずれもエチレン単位であるプロピレン単位のメチル基(EPE-メチル基)が共鳴(19.8ppm付近)する。

【0016】さらにプロピレン系エラストマーは、位置不規則ユニットを含む部分構造として、下記構造(i)および(ii)を有する。

【0017】

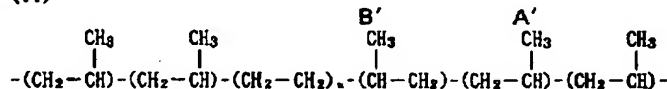
【化1】

構造(i)



および

構造(ii)



($n \geq 2$)

【0018】この内、炭素Aピーク、炭素A'ピークは第2領域に、炭素Bピーク、炭素B'ピークは第3領域に現れる。このように第1~3領域に現れるピークのうち、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖に基づかないピークは、PPE-メチル基、EPE-メチル基、炭素

A、炭素A'、炭素Bおよび炭素B'に基づくピークである。

【0019】PPE-メチル基に基づくピーク面積は、PPE-メチン基(30.6ppm付近で共鳴)のピーク面積より評価でき、EPE-メチル基に基づくピーク

面積は、EPE-メチン基(32.9ppm付近で共鳴)のピーク面積より評価できる。

【0020】炭素Aに基づくピーク面積は、炭素Bのメチル基が直接結合するメチン炭素(33.7ppm付近で共鳴)のピーク面積の2倍より評価でき、炭素A'に基づくピーク面積は、炭素B'のメチル基の隣接メチン炭素(33.3ppm付近共鳴)のピーク面積により評価できる。

【0021】炭素Bに基づくピーク面積は、隣接するメチン炭素(33.7ppm付近で共鳴)のピーク面積により評価でき、炭素B'に基づくピーク面積も同様に、隣接するメチン炭素(33.3ppm付近で共鳴)のピーク面積により評価できる。

【0022】したがって、これらのピーク面積を第2領域および第3領域のピーク面積より差し引くと、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖(PPP(mm)およびPPP(rr))に基づくピーク面積を求めることができる。

【0023】以上によりPPP(mm)、PPP(mr)およびPPP(rr)のピーク面積を評価すること*20

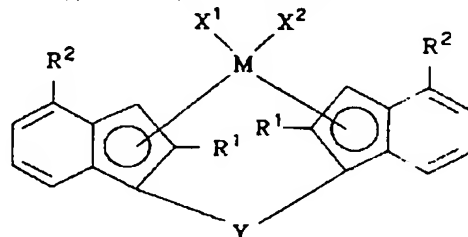
$$\frac{\text{2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合}}{\text{割合}} = \frac{\{0.25I_{\alpha\beta}(\text{構造(i)}) + 0.5I_{\alpha\beta}(\text{構造(ii)})\} \times 100}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta}(\text{構造(ii)}) + 0.5(I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\delta}(\text{構造(i)}) + I_{\alpha\delta})}$$

【0027】ここで、ピークの命名は、Carmanらの方法(Rubber Chem. Technol., 44(1971), 781)に従った。また、 $I_{\alpha\beta}$ などは、 $\alpha\beta$ ピークなどのピーク面積を示す。なお、ピークが重なることなどにより、 $I_{\alpha\beta}$ などの面積が直接スペクトルより求めることが困難な場合は、対応する面積を有する炭素ピークで代用することができる。

【0028】プロピレンの1,2-, 1,3-, 1,2-挿入に基づく3連鎖量は、 $\beta\gamma$ ピーク(27.4ppm付近で共鳴)の面積の1/2を全メチル基ピークと $\beta\gamma$ ピークの1/2の和で除して100を乗ずることにより、その割合を%表示で求めた。

【0029】本発明のプロピレン系エラストマーは、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~1.2dl/g、好ましくは0.5~1.2dl/g、より好ましくは1~1.2dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0030】本発明のプロピレン系エラストマーは、た※



... (I)

【0033】式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジル

*ができるので、上記数式に従って、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアドタクティシティを求めることができる。

【0024】本発明のプロピレン系エラストマーは、¹³C-NMRにより求められる、全プロピレン挿入中の2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05~0.5%、好ましくは0.05~0.4%、より好ましくは0.05~0.3%であることが望ましい。また、本発明のプロピレン系エラストマーは、1,2-, 1,3-, 1,2-挿入に基づく位置不規則単位が0.05%以下、好ましくは0.03%以下であることが好ましい。

【0025】重合時、プロピレンモノマーは、1,2-挿入(メチレン側が触媒と結合する)するが、稀に2,1-挿入することがある。2,1-挿入したモノマーは、ポリマー中で、位置不規則ユニットを形成する。全プロピレン挿入中の2,1-挿入の割合を¹³C-NMRを利用して、Polymer, 30(1989)1350を参考にして下記の式から求めた。

【0026】

【数2】

※例えば、

(A) 後述するような遷移金属化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-2)前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、所望により

30 (C) 有機アルミニウム化合物

からなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンとプロピレンとを共重合することにより得ることができる。

【0031】以下、本発明のプロピレン系エラストマーの製造に用いられるオレフィン重合用触媒について具体的に説明する。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する遷移金属化合物(A)(以下「成分

(A)」と記載することがある。)は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合物である。

【0032】

40 【化2】

コニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好まし

くはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0034】 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有基；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基である。

【0035】これらのうち炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素数1～4の炭化水素基であることが好ましい。 R^2 は、炭素数6～16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニルなどである。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール

基は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

【0036】 X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

10 【0037】イオウ含有基としては、前記 R^1 と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

20 【0038】これらのうち、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。 Y は、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-P(R^3)-$ 、 $-P(O)(R^3)-$ 、 $-BR^3-$ または $-AlR^3-$ [ただし、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基]を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロピル)シリレン、ジ(*i*-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(*p*-トリル)シリレン、ジ(*p*-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ

含有基置換基などであり、 R^3 は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基である。

【0039】このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリアルシリレン、アリアルシリレンであることが特に好ましい。

【0040】以下に上記一般式（I）で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリル-ビス {1-(4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(2-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(m-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(o-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(o,p-ジクロロフェニル) フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ブromoフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(m-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(o-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(o,o'-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-エチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-(p-i-プロピル

[illegible]

ト)、rac-ジメチルシリル-ビス (1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)) ジルコニウムジ (p-トルエンスルフォナート)、rac-ジメチルシリル-ビス (1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)) ジルコニウムジ (メチルスルフォナート)、rac-ジメチルシリル-ビス (1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)) ジルコニウムジ (トルフルオロメタンスルフィナート)、rac-ジメチルシリル-ビス (1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)) ジルコニウムジ (トルフルオロアセテート)、rac-ジメチルシリル-ビス (1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)) ジルコニウムモノクロリド (n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリル-ビス (1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)) ジルコニウムジ (n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリル-ビス (1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)) ジルコニウムモノクロリド (フェノキシド) など。

【0041】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属、バナジウム金属、ニオブ金属、タンタル金属、クロム金属、モリブデン金属、タングステン金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0042】前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物(以下「成分(B-1)」と記載することがある。)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0043】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、有機アルミニウム化合物と吸着水あるいは結晶水とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を用いる方法。

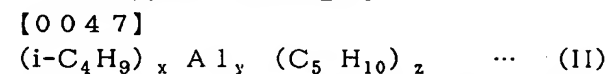
(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0044】なお、該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むてもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいは

アルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0045】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム; トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム; ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド; ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド; ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド; ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0046】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式(II)で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。たとえば、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを組み合わせ用いられる。

【0048】アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0049】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する(B-2)前記遷移金属化合物(A)と反応して

イオン対を形成する化合物(以下「成分(B-2)」と記載することがある。)としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0050】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 $MgCl_2$ 、 Al_2O_3 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などが例示できる。

【0051】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが例示できる。

【0052】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどが例示できる。

【0053】上記のような前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)は、2種以上混合して用いることができる。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する(C)有機アルミニウム化合物(以下「成分(C)」と記載することがある。)としては、たとえば下記一般式(III)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0054】 $R^7_n Al X_{3-n} \dots$ (III)

(式中、 R^7 は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)上記一般式(III)において、 R^7 は炭素数1~12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0055】このような有機アルミニウム化合物(C)としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキ

シル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0056】また有機アルミニウム化合物(C)として、下記一般式(IV)で表される化合物を用いることもできる。

$R^7_n Al L_{3-n} \dots$ (IV)

(式中、 R^7 は上記と同様であり、Lは $-OR^8$ 基、 $-OSiR^9_3$ 基、 $-OAlR^{10}_2$ 基、 $-NR^{11}_2$ 基、 $-SiR^{12}_3$ 基または $-N(R^{13})AlR^{14}_2$ 基であり、nは1~2であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{14} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^{11} は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{12} および R^{13} はメチル基、エチル基などである。)このような有機アルミニウム化合物のなかでは、 $R^7_n Al(OAlR^{10}_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ などが好ましい。

【0057】上記一般式(III)および(IV)で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 R^7_3Al で表される化合物が好ましく、特にRがイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0058】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、成分(A)、成分(B-1)(または成分(B-2))および所望により成分(C)を不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0059】オレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれら

の混合物などを挙げることができる。

【0060】オレフィン重合用触媒を調製する際の各成分の混合順序は任意であるが、成分(B-1) (または成分(B-2))と成分(A)とを混合するか、成分(B-1)と成分(C)とを混合し、次いで成分(A)を混合するか、成分(A)と成分(B-1) (または成分(B-2))とを混合し、次いで成分(C)を混合するか、あるいは、成分(A)と成分(C)とを混合し、次いで成分成分(B-1) (または成分(B-2))を混合することが好ましい。

【0061】上記各成分を混合するに際して、成分(B-1)中のアルミニウムと、成分(A)中の遷移金属との原子比 ($Al/遷移金属$) は、通常 $10 \sim 10000$ 、好ましくは $20 \sim 5000$ であり、成分(A)の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの範囲である。

【0062】成分(B-2)を用いる場合、成分(A)と成分(B-2)とのモル比 (成分(A)/成分(B-2)) は、通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ の範囲であり、成分(A)の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの範囲である。

【0063】成分(C)を用いる場合は、成分(C)中のアルミニウム原子 (Al_C) と成分(B-1)中のアルミニウム原子 (Al_{B-1}) との原子比 (Al_C/Al_{B-1}) は、通常 $0.02 \sim 20$ 、好ましくは $0.2 \sim 10$ の範囲である。

【0064】上記各触媒成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予め混合する際の混合温度は、通常 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、接触時間は $1 \sim 1000$ 分間、好ましくは $5 \sim 600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0065】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、無機あるいは有機の、顆粒状ないしは微粒子状の固体である微粒子状担体に、上記成分(A)、成分(B)および成分(C)のうち少なくとも一種の成分が担持された固体状オレフィン重合用触媒であってもよい。

【0066】無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 などを例示することができる。有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン、もしくはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体を例示することができる。

【0067】また、本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、上記の微粒子状担体、成分(A)、成分(B)、予備重合により生成するオレフィン重合体および、所望により成分(C)から形成されるオレフィン重合触媒であってもよい。

【0068】予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィン

が用いられるが、これらと他のオレフィンとの混合物であってもよい。

【0069】なお、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、たとえば、触媒成分としての水なども含むことができる。

【0070】本発明のプロピレン系エラストマーは、上記のオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンとエチレンとの共重合を行うことによって製造することができる。共重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

【0071】液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンおよび/またはエチレンを溶媒として用いることもできる。

【0072】プロピレンとエチレンとの共重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、共重合温度は通常 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましい。共重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、共重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0073】得られるプロピレン系エラストマーの分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは共重合温度、共重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0074】

【発明の効果】本願のプロピレン系エラストマーは、トリアドタクティシティーが高く、位置不規則単位の割合が少ない。このようなプロピレン系エラストマーは、耐熱性、衝撃吸収性、透明性、ヒートシール性、耐ブロッキング性に優れており、フィルム、シートなどへの単体使用の他、熱可塑性樹脂の改質材などに好適に使用できる。

【0075】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0076】なおヒートシール開始温度、熱処理後のヒートシール開始温度、フィルムインパクト強度、アイソット強度およびメルトフローレートは、下記のようにして測定した。

【0077】ヒートシール開始温度

得られたポリマーを用いて、Tダイを取り付けた30m

mφの一軸押出機により幅30cm、厚さ50μmのフィルムを形成した。

【0078】成形条件は、樹脂温度：210℃（押出機ダイス部）、引き取り速度：3m/分、冷却ロール：25℃とした。得られたフィルムを2枚重ね合わせ、幅5mmのシールバーを用い2kg/cm²の圧力で1秒間、種々の異なる温度でヒートシールした後、放冷した。この試料から幅15mmの試験片を切り取り、23℃の温度下でヒートシール部を剥離速度200mm/分、剥離角度180℃の条件で剥離した際の剥離抵抗が300g/25mmになるシールバーの温度をヒートシール開始温度(℃)とした。

【0079】熱処理後のヒートシール開始温度

上記と同様の条件でヒートシールした2枚のフィルムを50℃で、7日間熱処理した後に、上記と同様にして剥離抵抗を測定し、剥離抵抗が300g/25mmになるヒートシーラーの温度を熱処理後のヒートシール開始温度とした。

【0080】フィルムインパクト強度

前記ヒートシール開始温度の測定と同様にして成形したフィルムを用いて、フィルムインパクトテスター（東洋精機製）にて測定した。なお、該テスターの衝撃頭球部の形状は1/2インチφ（12.7mmφ）である。

【0081】アイゾット衝撃強度

得られたポリマー20重量部と、三井石油化学工業株式会社製ポリプロピレンHIPOLTMグレードJ700

（メルトフローレート（230℃）11g/10分、密度0.91g/cm³）80重量部とをドライブレンドし、2軸押出機を用いて200℃で混練してポリプロピレン組成物を調整した。得られたポリプロピレン組成物を用い、射出成形機にて樹脂温度200℃、金型温度40℃の条件でASTM成形片を成形しそのアイゾット衝撃強度（IZ）を、ASTM 256に準拠して測定した。

【0082】測定温度：23℃

試験片：12.7mm（幅）×6.4mm（厚さ）×64mm（長さ）

ノッチは機械加工によった。

【0083】メルトフローレート（MFR）

アイゾット衝撃強度の測定時に調製したポリプロピレン組成物について、ASTM D1238に準拠して、荷重2.16kg、温度230℃で測定した。

【0084】

【実施例1】十分に窒素置換した17リットルのオートクレーブに、ヘキサンを8リットル仕込み、60℃に昇温しプロピレンを1時間当たり250リットルとエチレンを1時間あたり170リットルを連続的にフィードし、8kg/cm²-Gに昇圧した。

【0085】次に、トリイソブチルアルミニウム8ミリモル、メチルアルミノキサン1.8ミリモル、rac-ジメ

チルシリルビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデン) } ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.006ミリモル加え、プロピレンとエチレンとの混合ガス（モル比で60/40）を連続的にフィードして8kg/cm²-Gに保ちながら60℃で45分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で10時間減圧乾燥した。

【0086】得られたポリマーは860gであり、重合活性は143kgポリマー/ミリモルZr、極限粘度[η]=1.4dl/g、エチレン含量=33.6モル%、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアドタクティシティー=97.5%、プロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.27%、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.03%以下であった。また、得られたポリマーの各種物性を測定した。

【0087】

【実施例2】実施例1においてエチレンのフィード量を170リットルから60リットルに変更し、プロピレンとエチレンとの混合ガスのモル比を60/40から81/19に変更した以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

【0088】得られたポリマーは900gであり、重合活性は150kgポリマー/ミリモルZr、極限粘度[η]=1.5dl/g、エチレン含量=15.4モル%、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアドタクティシティー=96.7%、プロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.28%、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.03%以下であった。また、得られたポリマーの各種物性を測定した。

【0089】

【実施例3】十分に窒素置換した17リットルのオートクレーブに、ヘキサンを8リットル、水素を40ml仕込み、70℃に昇温しプロピレンを1時間当たり253リットルとエチレン22リットルを連続的にフィードし、6.5kg/cm²-Gに昇圧した。

【0090】次に、トリイソブチルアルミニウム8ミリモル、メチルアルミノキサン1.8ミリモル、rac-ジメチルシリルビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデン) } ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.006ミリモル加え、プロピレンとエチレンとの混合ガス（モル比で92/8）を連続的にフィードして6.5kg/cm²-Gに保ちながら70℃で30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で10時間減圧乾燥した。

【0091】得られたポリマーは700gであり、重合活性は117kgポリマー/ミリモルZr、極限粘度[η]=2.0dl/g、エチレン含量=6.0モル%、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のトリアド

10

20

30

40

50

ドタクティシティー=97.5%、プロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.18%、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.03%以下であった。また、得られた*

*ポリマーの各種物性を測定した。以上の結果を表1に示す。

【0092】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
極限粘度 (dl/g)	1.4	1.5	2.0
エチレン含量 (%)	33.6	15.4	6.0
融 点 (°C)	—	78	115
トリタクティシティー (%)	97.5	96.7	97.5
2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合 (%)	0.27	0.28	0.18
1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合 (%)	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.03
ヒートシール開始温度 (°C)	—	80	112
熱処理後のヒートシール開始温度 (°C)	—	83	115
I Z (kgf·cm/cm)	30	—	—
フィルムインパクト強度 (kg·cm/cm)	5300	—	—
ポリプロピレン組成物のMFR (g/10分)	17.8	—	—

フロントページの続き

(72)発明者 福 岡 大 典
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 木 曾 佳 久
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 田 代 孝 司
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 橋 本 幹 夫
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内